

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報（A）

(11)特許出願公開番号

特開平5－341521

(43)公開日 平成5年(1993)12月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 1 5			
	5 0 2			
C 0 8 F 2/50	MDK	7442－4 J		
299/00	MRN	7442－4 J		
299/02	MRV	7442－4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4－186719	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)7月14日	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(31)優先権主張番号	特願平4－82570	(72)発明者	太田 文彦 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
(32)優先日	平4(1992)4月6日	(72)発明者	中野 昭夫 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
(33)優先権主張国	日本（J P）	(74)代理人	弁理士 若林 邦彦 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメントおよびめっきレジストの製造法

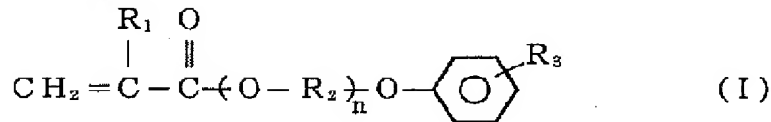
(57)【要約】

【目的】 アルカリ現像性と耐無電解銅めっき性を両立すると共に、可とう性に優れた感光性エレメント及びレジストが得られる感光性樹脂組成物を提供する。

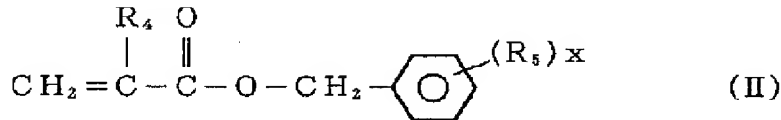
【構成】 フェノキシボリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、カルボキシル基含有ビニル単量体及び他のビニル単量体を共重合して得られた線状高分子化合物に、グリシジル（メタ）アクリレートを付加させた不飽和線状高分子化合物、酸無水物変性エポキシアクリレート化合物、末端エチレン基を2個以上含む光重合性不飽和化合物及び光開始剤を有してなる感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメントおよびめっきレジストの製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 一般式 (I) で示されるポ



(式中、 $\text{R}_1$ は水素、ハロゲン又はメチル基を表し、 $\text{R}_2$ はエチレン基又はプロピレン基を表し、 $\text{R}_3$ は水素原子、炭素原子数1〜9を有するアルキル基を表し、 $n$ は1〜23の整数である)



(式中、 $\text{R}_4$ は水素、ハロゲン又はメチル基を表し、 $\text{R}_5$ は炭素原子数1〜3を有するアルキル基若しくは炭素原子数1〜3を有するアルコキシル基又はハロゲン原子を表し、 $x$ は0〜5の整数である)

(c) カルボキシル基を有するビニル単量体30〜40重量部及び

(d) 上記(a)、(b)及び(c)成分以外のビニル単量体0〜20重量部を(a)、(b)、(c)及び

(d)成分の総量が100重量部となる量で共重合させて得られる高分子化合物に、オキシラン環及びエチレン性不飽和結合をそれぞれ一個有する化合物を、エポキシ基当量/カルボキシル基当量比が0.2〜0.6の範囲となるように反応させて得られる不飽和高分子化合物、  
(B) オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種のノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを、酸当量/エポキシ当量比が0.5〜1.05の範囲になるように反応させて得られる不飽和化合物に飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる酸無水物変性エポキシアクリレート化合物、

(C) 末端にエチレン基を少なくとも2個有する光重合性不飽和化合物および

(D) 活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 不飽和高分子化合物20〜50重量部

(B) 酸無水物変性エポキシアクリレート化合物20〜75重量部

(C) 末端にエチレン基を少なくとも2個有する光重合性不飽和化合物5〜30重量部(ただし(A)、(B)および(C)の総量を100重量部とする)および

(D) 活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光開始剤0.01〜20重量部(ただし(A)、(B)および(C)の総量100重量部に対して)を含有してなる請求項1記載の感光性樹脂組成物。

リエチレングリコール構造含有単量体5〜60重量部、  
【化1】

(b) 一般式 (II) で示される芳香環を含むビニル単量体0〜60重量部、  
【化2】

【請求項3】 請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物の層と該層を支持する支持体フィルムとを有する感光性エレメント。

【請求項4】 剝離可能なカバーフィルムをさらに感光性樹脂組成物の層上に積層してなる請求項3記載の感光性エレメント。

【請求項5】 請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物の溶液を基板上に塗布し、乾燥後、像的に露光ついで現像を行うめっきレジストの製造法。

【請求項6】 請求項3又は4記載の感光性エレメントを用い、その感光性樹脂組成物の層を基板に積層し、像的に露光ついで現像を行うめっきレジストの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメントおよびめっきレジストの製造法に関する。更に詳しくは、印刷配線板等の製造の際に、無電解めっき用レジストとして使用し得る、優れた特性を有するアルカリ現像型の感光性樹脂組成物、該組成物の層と該層を支持する支持体フィルムとからなる感光性エレメントおよびめっきレジストの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、印刷配線板の製造は、スルホール導通部を無電解薄付けめっきと電解めっきとを併用して形成し、配線パターン部をエッチングで形成するサブトラクティブ法により主に行われている。一方、スルホール導通部および配線パターン部を無電解めっきで形成するアディティブ法が実用化されており、微細配線や小径スルーホールに適するため、今後の高密度印刷配線板製造法として注目されている。

【0003】このアディティブ法においては、高アルカリ性(通常pH11〜13.5)、高温(通常60〜80℃)の無電解めっき液に長時間(通常4〜50時間)耐える無電解めっき用レジストが必要であり、また通常、150μm(線幅及び間隔)の微細配線を形成す

るためには、スクリーン印刷用レジストでは困難で、フォトレジストが要求される。

【0004】アディティブ法用のフォトレジストの提案が、特開昭50-43468号公報、特開昭54-770号公報、特開昭58-100490号公報、特開昭58-199341号公報、特開昭59-12434号公報、特開昭60-101532号公報などでなされている。また、無電解銅めっき液の汚染が少なく、量産性に優れたフォトレジストが特開昭63-18692号公報になされている。しかしながら、これらの提案されたフォトレジストは、いずれも現像液に1, 1, 1-トリクロロエタン等の有機溶剤を用いており、作業環境や処理コストの面で問題があった。さらに、最近の環境汚染の問題からハロゲン系有機溶剤の使用は規制される方向にあり、アディティブ法でもアルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストが求められていた。

【0005】アルカリ水溶液で現像可能な、無電解めっき用フォトレジストとして、特開平2-166452号公報には、無水マレイン酸とビニル基を有する芳香族炭化水素との共重合体にヒドロキシアルキレン(メタ)アクリレートが付加させた化合物と、カルボキシ基含有のエポキシアクリレートとを併せて含有する、アルカリ現像型の樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物を用いて形成しためっきレジストは、塗膜硬度に優れたものの、可とう性が低いため無電解銅めっきの際にクラックが発生したり、感光性エレメントとして用いた場合、カッター等で切断すると、切断部周囲の感光層が飛び散るなどの問題があった。

【0006】アルカリ水溶液で現像可能でかつ、アルカリエッチャントに耐性を有するフォトレジストとして、特開昭62-153308号公報では、末端基がフェノキシ基であるポリエチレングリコールを側鎖に有するポリマを用いた光重合硬化組成物が開示されている。この樹脂組成物を用いて形成しためっきレジストは、アルカ

リエッチング工程(一例としてpH8~9、温度50℃、1~3分)では比較的良好な耐性を示すが、無電解銅めっき工程(一例としてpH12.3、温度72℃、24hr)では、時間と共にめっきレジストの一部が剥離したり、めっき液を汚染して、銅の析出速度が遅くなるという問題があった。

【0007】特開平2-230154号公報には、アルカリ水溶液で現像可能な、銅のめっきレジスト材料として、スチレンとマレイン酸モノ-iso-プロピルの2元共重合体にグリシジルメタクリレートが付加した化合物に代表される重合体と、ベンジルメタクリレート、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル及びメタクリル酸の3元共重合体に代表される重合体とを併せて含有する光重合性組成物が開示されている。この樹脂組成物を用いて形成しためっきレジストは、比較的良好な基板密着性を示すが、無電解銅めっきプロセスでは、めっきレジストの一部が剥離する問題があった。

【0008】

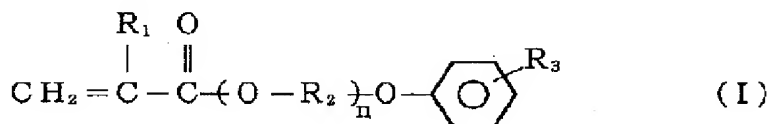
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の問題点を解決するものであって、その目的は、アルカリ水溶液による良好な現像性を有し、光感度、解像度、耐めっき性に優れ、めっき銅の異常析出やめっき液汚染がなく、また永久レジストとして用いる場合には電気絶縁性、耐電食性に優れた、無電解銅めっき用のフォトレジストとして好適な感光性樹脂組成物、該組成物の層と該層を支持する支持体フィルムとからなる感光性エレメントおよびめっきレジストの製造法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】(A)(a)一般式

(I)で示されるポリエチレングリコール構造含有単量体5~60重量部、

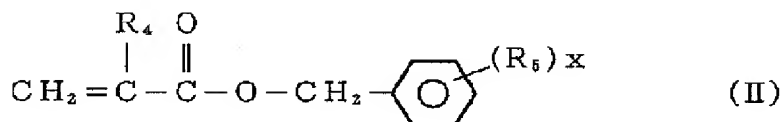
【化3】



(式中、R<sub>1</sub>は水素、ハロゲン又はメチル基を表し、R<sub>2</sub>はエチレン基又はプロピレン基を表し、R<sub>3</sub>は水素原子、炭素原子数1~9を有するアルキル基を表し、nは1~23の整数である)

(b)一般式(II)で示される芳香環を含むビニル単量体0~60重量部、

【化4】



(式中、R<sub>4</sub>は水素、ハロゲン又はメチル基を表し、R<sub>5</sub>は炭素原子数1~3を有するアルキル基若しくは炭素原子数1~3を有するアルコキシ基又はハロゲン原子を表し、xは0~5の整数である)

(c)カルボキシ基を有するビニル単量体30~40重量部及び

(d)上記(a)、(b)及び(c)成分以外のビニル単量体0~20重量部を(a)、(b)、(c)及び

(d) 成分の総量が100重量部となる量で共重合させて得られる高分子化合物に、オキシラン環及びエチレン性不飽和結合をそれぞれ一個有する化合物を、エポキシ基当量／カルボキシル基当量比が0.2～0.6の範囲となるように反応させて得られる不飽和高分子化合物、(B) オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種のノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを、酸当量／エポキシ当量比が0.5～1.05の範囲になるように反応させて得られる不飽和化合物に飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる酸無水物変性エポキシアクリレート化合物、

(C) 末端にエチレン基を少なくとも2個有する光重合性不飽和化合物および

(D) 活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物の層と該層を支持する支持体フィルムとからなる感光性エレメントおよびめっきレジストの製造法に関する。

【0010】本発明の提案する感光性樹脂組成物について以下に詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物は、上記の不飽和高分子化合物を必須成分〔(A)成分〕として含有する。このような不飽和高分子化合物は、上記の(a)、(b)、(c)及び(d)成分を共重合させて得られる高分子化合物に、オキシラン環及びエチレン性不飽和結合をそれぞれ一個有する化合物を反応させることにより容易に製造できる。

【0011】一般式(I)で示される(a)成分としては、例えば、nが1～23のフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート〔(メタ)アクリレートは、メタクリレート及びアクリレートを意味する。以下同様〕、アルキルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、アルキルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等を挙げることができる。アルキルフェノキシの場合のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などがあげられる。R<sub>3</sub>において炭素数が9を超えるアルキル基では現像性が劣る。また、nが23を超えると耐無電解銅めっき性が低下する。

【0012】一般式(II)で示される(b)成分としては、例えば、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-4-メチルベンジル、メタクリル酸-3-メチルベンジル、メタクリル酸-4-クロルベンジル、メタクリル酸-4-メトキシベンジル、メタクリル酸-4-エチルベンジル、メタクリル酸-4-iso-プロピルベンジル、アクリル酸ベンジル等を挙げることができる。R<sub>5</sub>において炭素原子数が3を超えると、樹脂組成物とした場合の相溶性が低下する。

【0013】(c)成分であるカルボキシル基を有するビニル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【0014】(a)、(b)及び(c)以外のビニル単量体(d)としては、例えば、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を挙げることができ、メチルアクリレート及びメチルメタクリレートが好ましい。

【0015】本発明に用いられる(A)成分の不飽和高分子化合物は、上記のような(a)、(b)、(c)及び(d)成分の総和が100重量部となるように配合して共重合させることによって得られるものである。

【0016】(a)成分の使用量は5～60重量部とされ、5～40重量部とすることが好ましい。(a)成分の使用量が5重量部未満であると、無電解銅めっきの際に、めっきレジストにクラックが発生したり、感光性エレメントとして用いた場合、カッター等で切断すると、切断部周囲の感光層が飛び散るなどの問題がある。また、(a)成分の使用量が60重量部を越えると、無電解銅めっきの汚染が増大する。

【0017】(b)成分の使用量は、0～60重量部とされる。(b)成分の使用量が60重量部を越えると、無電解銅めっきの際に、めっきレジストにクラックが発生したり、アルカリ現像性が低下する。

【0018】(c)成分の使用量は、30～40重量部とされる。(c)成分の使用量が30重量部未満では現像性が低下し、40重量部を越すと、耐無電解銅めっき性が低下する。

【0019】(d)成分の使用量は、0～20重量部とされる。(d)成分の使用量が20重量部を越えると、めっき特性のすべてが低下する。

【0020】次に、上記(a)、(b)、(c)及び(d)成分を共重合して得られる高分子化合物に反応させるオキシラン環及びエチレン性不飽和結合をそれぞれ一個有する化合物としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリルグリシジルエーテル、α-エチルアクリルグリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジル、イソクロトン酸グリシジル等が挙げられる。これらの化合物と、前記高分子化合物を反応させることにより、(A)成分の不飽和高分子化合物が得られる。

【0021】すなわち、前記高分子化合物をケトン系溶剤、セロソルブ系溶剤、エーテル系、非極性溶剤等の不活性有機溶剤に溶解し、触媒としてトリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミ

ン、トリエチレンジアミン等の三級アミン、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等の四級アンモニウム塩等を添加し、さらに重合禁止剤としてハイドロキノン、p-メトキシフェノール等を添加して酸素存在下、80～110℃で上記の化合物を反応させることにより得られる。

【0022】ここで、高分子化合物と、オキシラン環及びエチレン性不飽和結合をそれぞれ一個有する化合物とを、エポキシ基当量／カルボキシ基当量比が0.2～0.6の範囲となるように反応させる必要がある。当量比0.2未満では耐無電解銅めっき性が低下し、当量比0.6を超すと製造中にゲル化を起こしたり、アルカリ現像性が低下する。

【0023】このようにして得られた(A)成分の使用量としては、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して20～50重量部とすることが好ましく、25～40重量部とすることがより好ましい。(A)成分の使用量が20重量部未満では、感光性エレメントとした場合の感光層の流動による側面からのしみ出しや、カッターなどで切断したときに、飛び散りが発生する傾向がある。(A)成分の使用量が50重量部を超えると耐無電解銅めっき性が低下する傾向がある。

【0024】本発明の(B)成分である酸無水物変性エポキシアクリレート化合物は、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種のノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを、酸当量／エポキシ当量比が0.5～1.05の範囲になるように付加反応させて得られる不飽和化合物に飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる。

【0025】上記不飽和化合物は、二級水酸基を有し、酸当量／エポキシ当量が1未満の場合には、二級水酸基と共にエポキシ基を有する。

【0026】本発明に用いられるノボラック型エポキシ樹脂は、例えばオルソクレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール等とアルデヒドを酸触媒の存在下に反応させて得られるノボラック型樹脂のフェノール性水酸基にアルカリの存在下にエピクロヒドリンを反応させて得られるもので、商業的にも入手可能である。

【0027】オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばチバ・ガイギー社製、アラルダイトECN1299(軟化点99℃、エポキシ当量230)、ECN1280(軟化点80℃、エポキシ当量230)、ECN1273(軟化点73℃、エポキシ当量230)、日本化薬(株)製、EOCN104(軟化点90～100℃、エポキシ当量225～245)、EOCN103(軟化点80～90℃、エポキシ当量215～235)、EOCN102(軟化点70～80℃、エ

ポキシ当量215～235)、EOCN101(軟化点65～69℃、エポキシ当量205～225)等が挙げられる。

【0028】フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばシェル社製、エピコート152(エポキシ当量175)、エピコート154(エポキシ当量176～181)、ダウケミカル社製、DEN431(エポキシ当量172～179)、DEN438(エポキシ当量175～182)、東都化成(株)製、YDPN-638(エポキシ当量170～190)、YDPN-601(エポキシ当量180～220)、YDPN-602(エポキシ当量180～220)、日本化薬(株)製EPPN201(エポキシ当量180～200)等が挙げられる。

【0029】ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば日本化薬(株)製、BREN(エポキシ当量270～300、臭素含有量35～37%、軟化点80～90℃)等の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、β-フリルアクリル酸、β-スチリルアクリル酸、α-シアノケイ皮酸、ケイ皮酸等が用いられる。

【0030】本発明において、これらのノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との付加反応は、酸当量／エポキシ当量比を0.5～1.05の範囲として常法により行われる。酸当量／エポキシ当量比が0.5未満では、耐無電解銅めっき性が低下し、酸当量／エポキシ当量比が1.05を超える場合には、遊離の不飽和カルボン酸量が多くなるため、皮膚刺激等安全上好ましくない結果を与える。ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との付加反応物(不飽和化合物)は、例えば前記ノボラック型エポキシ樹脂をメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノン等の不活性有機溶剤に溶解し、触媒としてトリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン等の三級アミン、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等の四級アンモニウム塩等を、また重合禁止剤としてハイドロキノン、p-メトキシフェノール等を用い、70～110℃で前記不飽和カルボン酸と上記の当量比の範囲で攪拌反応させることにより得られる。

【0031】本発明において用いられる飽和又は不飽和の多塩基酸無水物としては、例えば無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチル2置換ブテニルテトラヒドロフタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水アルケニル酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、無水マレイン酸のリノレイン酸付加物、無水クロレ

ンディック酸、メチルシクロペンタジエンの無水マレイン酸付加物、無水アルキル化エントアルキレンテトラヒドロフタル酸等を挙げることができる。

【0032】本発明において、これらの多塩基酸無水物と前記不飽和化合物との付加反応は、常法により行われるが、アルカリ水溶液による現像性及び光硬化膜の耐膨潤性の点から、酸当量/水酸基当量比が0.6~2.0を範囲とすることが好ましい。前記不飽和化合物がエポキシ基を有している場合には、多塩基酸無水物の二級水酸基への付加反応により生成するカルボキシ基とエポキシ基との付加反応が起こり、得られるオリゴマーのカルボキシ基濃度が低下するため、予め、多塩基酸無水物の使用量を、その低下分に見合うだけ多くすることが望ましい。

【0033】特に好ましい酸無水物変性エポキシアクリレート化合物としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂/アクリル酸/無水テトラヒドロフタル酸(酸当量/エポキシ当量比=0.5~1.05、酸当量/水酸当量比=0.6~2.0)系酸無水物変性エポキシアクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂/アクリル酸/無水テトラヒドロフタル酸(酸当量/エポキシ当量比=0.5~1.05、酸当量/水酸基当量比=0.6~2.0)系酸無水物変性エポキシアクリレート等を挙げることができる。

【0034】(B)成分の使用量は、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の総量100部に対して、20~75重量部とすることが好ましく、25~60重量部とすることがより好ましい。(B)成分の使用量が20重量部未満では、めっきレジストとして使用した場合、耐無電解銅めっき性が低下し、無電解銅めっき過程において、レジストの剥れが生じる傾向がある。一方、使用量が75重量部を超えると、感光性エレメントとした場合、カッター等で切断した際に飛び散りが発生する傾向がある。

【0035】本発明の感光性樹脂組成物を構成する光重合性不飽和化合物である(C)成分としては、従来、光重合性多官能モノマとして知られているものを全て用いることができる。例えば、多価アルコールに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ

(メタ)アクリレート等、ビスフェノールAポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、例えば、ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート等、グリシジル基含有化合物に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート等、多価カルボン酸、例えば、無水フタル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質、例えば、 $\beta$ -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等とのエステル化物、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物やトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサジメタノールと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物等のウレタン(メタ)アクリレートなどを挙げることができ、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレートが好ましい。これらの化合物は単独で又は2種以上併用して用いることができる。

【0036】(C)成分の使用量は、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の総量100部に対して、5~30重量部とすることが好ましく、10~20重量部とすることがより好ましい。(C)成分の使用量が5重量部未満では感度が低下する傾向があり、30重量部を超えると、感光性エレメントとして用いた場合、感光層の流動による側面からのしみ出しが発生する傾向がある。

【0037】本発明の感光性樹脂組成物を構成する(D)成分の光開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタール(チバ・ガイギー(株)製、イルガキュア-651)、ベンジルエチルケタール等のベンジルケタール類、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のキサントン類、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・ガイギー(株))

製、イルガキュア184)、1-(4-イソプロピルフェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン)-1-オン(メルク(株)製、ダロキュア1116)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(メルク(株)製、ダロキュア1173)等を例示でき、これらは単独で用いても組合せて用いてもよい。また、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体と2-メルカプトベンゾキナゾール、ロイコクリスタルバイオレット、トリス(4-ジエチルアミン)-2-メチルフェニル)メタン等との組合せも用いることができる。また、それ自体で光開始性はないが、前述した物質と組合せて用いることにより全体として光開始能のより良好な増感剤系となるような添加剤を用いることができる。例えばベンゾフェノンに対するトリエタノールアミン等の三級アミンなどである。

【0038】(D)成分の使用量としては、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の総量100重量部に対し、0.01~20重量部とすることが好ましく、0.05~10重量部とすることがより好ましい。この使用量が少なすぎると、十分な光感度が得られない傾向があり、多すぎると露光の際に組成成分の表面での光吸収が増加して内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0039】本発明で提案する感光性樹脂組成物はさらに他の副次的成分を含有することができる。副次的成分としては熱重合防止剤、染料、顔料、塗工性向上剤等であり、これらの選択は通常の感光性樹脂組成物と同様の考慮のものに行われる。副次的成分として、本発明の目的を損なわない範囲で少量のエポキシ樹脂を含有することも可能である。

【0040】エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタアクリレート等が挙げられる。

【0041】次に本発明の提案する感光性エレメントについて以下に詳細に説明する。本発明の提案する感光性エレメントは支持体フィルム上に上記で詳細に説明した感光性樹脂組成物の層を形成することにより得られる。支持体フィルム上への感光性樹脂組成物の層の形成は常法により行うことができる。たとえば感光性樹脂組成物をメチルエチルケトン、トルエン、塩化メチレン等の有機溶剤に均一に溶解させ、この溶液を該支持体フィルム上にナイフコート法、ロールコート法等で塗布し、乾燥して行われる。感光層中の残存溶剤量は特性保持のために2重量%以下におさえることが好ましい。

【0042】本発明に用いられる支持体フィルムは感光性エレメントの製造時に必要な耐熱性、耐溶剤性を有していることが好ましいが、テフロンフィルム、離型紙等の離型性フィルムを一時的な支持体フィルムとし、この上に感光性樹脂組成物の層を形成した後、この層の上に耐熱性あるいは耐溶剤性の低いフィルムをラミネートし、該一時的な支持体フィルムを剥離して耐熱性あるいは耐溶剤性の低い支持体フィルムを有する感光性エレメントを製造することもできる。また支持体フィルムは活性光に対し透明であっても不透明であってもよい。使用できる支持体フィルムの例として、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等の公知のフィルムを挙げることができる。

【0043】長尺の感光性エレメントを製造する場合は、製造の最終段階で該エレメントをロール状に巻き取る。この場合、感圧性粘着テープ等で公知の方法を用い、背面処理した支持体フィルムを用いることにより、ロール状に巻き取ったときの感光性樹脂組成物の層の支持体フィルム背面への転着を防ぐことが可能である。同じ目的、塵の付着を防ぐ目的等で該エレメントの感光性樹脂組成物の層上に剥離可能なカバーフィルムを積層することが好ましい。

【0044】剥離可能なカバーフィルムの例としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、テフロンフィルム、表面処理をした紙等があり、カバーフィルムを剥離するときに感光性樹脂組成物の層と支持体フィルムとの接着力よりも、感光性樹脂組成物の層とカバーフィルムとの接着力がより小さいものであればよい。

【0045】本発明の感光性エレメントを構成する感光性樹脂組成物の層の厚さは、無電解めっきにより析出させるめっき銅の厚さにより異なるが、通常10~100 $\mu\text{m}$ とされる。

【0046】本発明における感光性樹脂組成物を溶液として、基板上に塗布乾燥後あるいは感光性エレメントとして、その感光性樹脂組成物の層を基板上に積層後、像的に露光ついで現像を行ってめっきレジストが製造される。

【0047】次に、本発明の提案する感光性エレメントの使用法の例について説明する。本発明の提案する感光性エレメントの基板上への積層は容易である。すなわち、カバーフィルムのない場合はそのまま、カバーフィルムのある場合はカバーフィルムを剥離して又は剥離しながら、感光性樹脂組成物の層を基板側として加熱、加圧積層する。加熱、加圧積層は印刷配線板製造業者では周知の常圧ラミネータを用いて行うことができる。基板が、導体配線ラインの形成された印刷配線板のように10 $\mu\text{m}$ 以上の凹凸のあるもの場合は、減圧下又は真空中で積層することが好ましい。

【0048】このための装置としては特公昭53-31



670号公報、特公昭55-13341号公報等に記載される積層装置等がある。アディティブ法では、基板として通常絶縁性基板が用いられる。絶縁性基板としては紙フェノール、ガラスエポキシ等の積層板、鉄ホウロウ基板、アルミ板等の両面にエポキシ樹脂絶縁層を形成した基板等の金属芯入り基板などが使用できる。これらの基板は、穴あけ後にめっき触媒を含む溶液に浸漬され、スルホール内壁にめっき触媒をつけることもできる。このようなめっき触媒溶液としては、日立化成工業(株)製、増感剤HS-101B等が使用できる。基板の表面にはめっき触媒の付着を良好とするためあるいは析出する無電解めっき銅の基板に対する密着性を良好とするため等に接着剤を塗布することが好ましい。

【0049】接着剤としては、フェノール変性ニトリルゴム系接着剤等のアディティブ法用接着剤として知られているものが使用できる。電食性及び耐熱性に優れる点で特開昭61-276875号公報に示されるエポキシ樹脂、エポキシ変性ポリイミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂などの未硬化耐熱性樹脂中に、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂などの硬化処理された耐熱性樹脂の微粉末を分散した接着剤の使用も好ましい。また、基板自体の表面に微細な凹凸を形成することで、めっき銅の基板に対する密着性を確保する方法もあり、この場合には接着剤層を特に必要としない。

【0050】内部にPd化合物等の無電解銅めっきの触媒となる化合物を分散させた積層板もスルホール内壁に無電解めっき銅を析出させる場合等に好ましい基板である。めっき触媒を内部に含んだガラスエポキシ積層板の表面にめっき触媒を含んだ接着剤層を形成した基板として、日立化成工業(株)製積層板ACL-E-161等がある。このような基板を使用する場合は、あらたにめっき触媒を付着させる工程は不要になる。めっき触媒の付着性を良好とするため、あるいは析出する無電解めっき銅の密着性を良好とするため、無電解めっき処理の前に接着剤層表面を粗化することが好ましい。粗化方法としては重クロム酸ソーダまたはクロム酸等を含む酸性溶液等に浸漬する方法があるが、公知の通り、粗化工程は無電解銅めっき工程の前であれば、感光性エレメント

を積層する前であっても、後で述べる、めっきレジストパターンの形成後であってもかまわない。

【0051】積層後の露光および現像処理は常法により行い得る。すなわち、支持体フィルムが活性光に不透明である場合は支持体フィルムを剥離した後、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等の光源を用い、ネガマスクを通して像的に露光する。露光前後の50℃ないし100℃での加熱処理は基板と感光性樹脂層との密着性を高めるために好ましい。

【0052】現像処理に用いられる現像液としては、アルカリ水溶液が用いられ、例えばアルカリ金属の水酸化物の水溶液、アルカリ金属リン酸塩の水溶液、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩の水溶液等が挙げられる。特に炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。本発明の樹脂組成物のアルカリ現像は、現像液温度10～50℃、好ましくは20～40℃の温度で、市販の現像機を用いて行うことができる。

【0053】このようにしてめっきレジストパターンを形成した後、高圧水銀灯や超高圧水銀灯等の光源を用い、活性光を再照射することが好ましく、めっきレジストの耐薬品性が向上する。

【0054】さらに、活性光の再照射後、加熱処理を施すことが望ましい。加熱処理を行うことにより、耐無電解めっき性が著しく向上する。加熱温度、加熱時間としては、例えば、それぞれ、140～160℃、40分～90分が挙げられる。

【0055】また、本発明の提案する感光性樹脂組成物の溶液をディップコート法、フローコート法等で基板に直接塗布し、溶剤乾燥後、直接あるいはポリエステルフィルム等の活性光に透明なフィルムを積層後、前記の感光性エレメントの場合と同様にして、ネガマスクを通して像的に露光し、現像し、さらに好ましくは活性光の露光をすることによっても前記と同様に特性の優れためっきレジストが形成できる。

【0056】

【実施例】次に、本発明の実施例を示す。ここに示す実施例によって本発明が限定されるものではない。実施例中及び比較例中の「部」は重量部を示す。

【0057】合成例1

A	
エチレングリコールモノメチルエーテル	95部
トルエン	45部
B	
AMP-60G(新中村化学工業社製、フェノキシポリエチレングリコールアクリレートの商品名式(I)でn=6)	30部
ベンジルメタクリレート	30部
メタクリル酸	40部
2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)	1部
C	
エチレングリコールモノメチルエーテル	10部



ハイドロキノン	0.05部
D	
グリシジルメタクリレート	33部
トリメチルベンジルアンモニウムクロライド	0.1部
エチレングリコールモノメチルエーテル	38部
トルエン	12部

【0058】上記Aを温度計、攪拌装置、冷却管、ガス導入管及び滴下器のついた、加熱及び冷却可能な容積約500mlの反応器に加え、窒素ガス雰囲気下78℃に昇温し、反応温度を78±2℃に保ちながら、3時間かけて均一に上記Bを滴下した。Bの滴下後、78℃で約6時間攪拌を続けた後、上記Cを添加し15分間攪拌を続けた。ひき続き、反応器内を乾燥空気の雰囲気に切替えて、温度を100℃に昇温し、反応温度を100±1℃に保ちながら、1時間かけて上記Dを均一に滴下した。Dの滴下後、100±1℃で約20～24時間攪拌を続け、酸価118の不飽和高分子化合物(A-1)を得た(エポキシ当量/カルボキシル当量比=0.4)。

#### 【0059】合成例2

A	
EPPN-201(日本化薬(株)製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂)	741部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	800部
B	
アクリル酸	285部
パラベンゾキノン	7.1部
塩化ベンジルトリメチルアンモニウム塩	1.25部
C	
テトラヒドロ無水フタル酸	234部

【0062】上記Aを温度計、攪拌装置、冷却管、乾燥空気導入管及び滴下器のついた、加熱及び冷却可能な容積約5lの反応器に加え、115℃に昇温し、反応温度を110～120℃に保ちながら、0.5時間かけて均一にBを滴下した。Bの滴下後、115℃で約20時間攪拌を続け、反応系の酸価を13以下にした後、65℃に冷却し、Cを添加した。Cの添加後反応系を65℃に保ち約6時間攪拌を続け、酸価84のテトラヒドロ無水フタル酸変性エポシアクリレートを得た(酸当量/エポキシ当量=1.01)。

#### 【0063】実施例1～7、比較例1～4

合成例1～2、比較合成例1で得られた(A)成分、並びに参考例3で得られた(B)成分、(C)成分、(D)成分、染料、及び有機溶剤を、それぞれ下記及び表1に示した配合割合(重量部)で混合して感光性樹脂

合成例1のBでAMP-60Gを20部、ベンジルメタクリレート40部、メタクリル酸40部、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を1部に変えた以外は、合成例1と同様に操作することにより、酸価115の不飽和高分子化合物(A-2)を得た。

#### 【0060】比較合成例1

合成例1のBでAMP-60Gを3部、ベンジルメタクリレート57部、メタクリル酸40部、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を1部に変えた以外は、参考例1と同様に操作することにより、反応系の酸価116の不飽和線状高分子化合物(A-3)を得た。

#### 【0061】合成例3

組成物の溶液を得た。次に、図1で示す装置を用いて上記配合の感光性樹脂組成物の溶液6を25μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム12上に均一に塗布し、80～100℃の熱風対流式乾燥機7で約10分間乾燥した。感光性樹脂組成物の層の乾燥後の厚さは、約35μmであった。感光性樹脂組成物の層の上には、さらに図1に示したようにして厚さ約25μmのポリエチレンフィルム13をカバーフィルムとして張り合わせ、感光性エレメントを得た。第1図において、1はポリエチレンテレフタレートフィルムくり出しロール、2、3、4はロール、5はナイフ、8はポリエチレンフィルムくり出しロール、9、10はロール、11は感光性エレメント巻き取りロールである。

#### 【0064】

#### 【表1】

	配 合	配合量
(A)	合成例1～2及び比較合成例1で得られた不飽和線状高分子化合物	(表2参照)
(B)	合成例3で得られたテトラヒドロ無水フタル酸変性エポキシアクリレート	(表2参照)
(C)	BPE-10 (新中村化学工業株式会社製、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレートの商品名)	(表2参照)
(D)	I-651 (チバ・ガイギー株式会社製、ベンジルジメチルケタールの商品名)	6.0部
	・ビクトリアピュアブルー (染料)	0.04部
	・メチルエチルケトン (溶剤)	20部

【0065】得られた感光性エレメントについて、アルカリ水溶液に対する現像性、露光感度、飛び散り性、保存安定性、レジスト形成後の耐無電解銅めっき性について以下の方法で試験した。その結果を表1に示した。

【0066】(1) アルカリ水溶液に対する現像性  
日立化成工業(株)製アディティブ法用基板ACLE-168(Pd系めっき触媒含有ガラスエポキシ積層板の両面に、めっき触媒を含有するフェノール変性ニトリルゴム系接着剤を約30 $\mu$ mの厚さに塗布した基板)を住友スリーエム(株)製スコッチブライトで研磨し、水洗し、80℃で15分乾燥した。この試験基板の両面に上記で得られた感光性エレメントを曙産業(株)製A-500型ラミネータを用いてポリエチレンのカバーフィルムをはがしながら積層した。次に、ポリエチレンテレフタレートフィルムをはがした後、1重量%炭酸ナトリウム水溶液を用いて30℃で30秒間スプレー現像した。現像後、30倍に拡大して残存する樹脂を目視で評価した。評価の基準は次のとおりである。

○：現像性の良好なもの(基板表面上に樹脂が全く残らないもの)

×：現像性の不良なもの(基板表面上に樹脂が少し残るもの)

#### 【0067】(2) 露光感度

(1)と同様にして感光性エレメントを試験基板に積層した後、コダックステップタブレットNo. 2(イーストマンコダック社製、21段ステップタブレット)をポリエチレンテレフタレートフィルムの上から感光層に密着させ、(株)オーク制作所製HMW-590型露光機を使用し、ステップタブレット段数7段を得るために必要な露光量( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を求めた。

#### 【0068】(3) 飛び散り性

感光性エレメントを温度23℃、湿度60%で24時間保管した後、ポリエチレンカバーフィルムをはがしてカッターナイフで一定速度で切断し、切断部の感光層の飛び散りの状態を目視で評価した。評価基準は次のとおり

である。

○：飛び散り性が良好なもの(感光層のカケが全く無いもの)

△：飛び散り性がやや不良なもの(感光層のカケがやや有るもの)

×：飛び散り性が不良なもの(感光層のカケが著しくあるもの)

#### 【0069】(4) 保存安定性

ロール状に巻き取られた長さ90mの感光性エレメントを温度23℃、湿度60%で保管しロール側面からの感光層のしみ出しの様子を6カ月間にわたって目視で評価した。評価基準は次のとおりである。

○：保存安定性が良好なもの(6カ月でも感光層のしみ出しがないもの)

×：保存安定性が不良なもの(6カ月の間で感光層のしみ出しが発生したもの)

#### 【0070】(5) 耐無電解銅めっき性

前述の日立化成工業(株)製アディティブ法用基板ACLE-168にNCドリルで直径0.8mmのスルーホールを2.54mm間隔であけた試験基板を住友スリーエム(株)製スコッチブライトで研磨し、水洗し、80℃で15分加熱乾燥した。この試験基板の両面に得られた感光性エレメントを曙産業(株)製A-500型ラミネータを用いてポリエチレンカバーフィルムを剥しながら積層した後、図2に示す試験用ネガマスクをポリエチレンテレフタレートフィルムの上から密着させ、

(株)オーク制作所製HMW-590型露光機を使用し、ステップタブレット段数7段が得られるように露光した。露光後、ネガマスクを剥離した後80℃で5分間加熱した。図2において、14はネガマスクの不透明部分、15はネガマスクの透明部分を示す。

【0071】次に、1重量%炭酸ナトリウム水溶液を用いて30℃で70秒間スプレー現像した。現像後、80℃で10分間加熱乾燥し、東芝電材(株)製紫外線照射装置を用いて3 $\text{J}/\text{cm}^2$ の量で紫外線を再照射した。

さらに、150℃で1時間加熱した。このようにしてレジスト像を形成した試験基板を42%のホウフッ化水素酸水溶液1リットルに重クロム酸ナトリウム20gを溶かした40℃の溶液に15分間浸漬し、接着剤層の露出部分を粗化し、水洗後、濃度3規定の塩酸に5分間浸漬し、水洗した。この試験基板を $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  15g/l、エチレンジアミン四酢酸30g/l、37% $\text{HCHO}$ 水溶液10ml/l及びシアン化ナトリウム25mg/lを含み、水酸化ナトリウムでpH12.5に調製した無電解銅めっき液に72℃で24時間浸漬し、水洗後80℃で10分間乾燥した。

【0072】このような操作を行った後、レジスト像を

30倍に拡大してレジストのクラック発生状況、基板からの浮きや剥がれの有無について目視で評価した。評価基準は、次のとおりである。

○：耐無電解銅めっき性が良好なもの（レジストにクラックや浮き、ハガレの発生が全く無いもの）

△：耐無電解銅めっき性がやや不良なもの（レジストの一部に浮き、ハガレの発生したもの）

×：耐無電解銅めっき性が不良なもの（レジスト全面にクラックや浮き、ハガレの発生したもの）

【0073】

【表2】

表 2

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
A-1	30	40	40	-	50	-	-	10	-	-	-
(A)成分	-	-	-	30	-	40	50	-	-	-	-
A-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(部)	-	-	-	-	-	-	-	-	30	40	50
(B)成分	60	50	45	60	25	50	25	80	60	45	25
(C)成分	10	10	15	10	25	15	25	10	10	15	25
アルカリ現像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
露光感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	200	200	200	250	200	200	150	200	200	150	200
飛び散り性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
無電解銅めっき性	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	×

(A)、(B)及び(C)成分の部数は、固形分の部数を示す。

## 【0074】

【発明の効果】本発明になる感光性樹脂組成物およびこれを用いて得られる感光性エレメントは、良好なアルカリ現像性を示し、感度、解像度に優れ、またこれらによって形成されるめっきレジストは、めっき銅の異常析出やめっき液の汚染がなく、耐めっき性に優れるため、無電解銅めっき用のめっきレジストとして好適である。また、本発明になる感光性エレメントは切断時に飛び散り

が発生しないので、作業性に優れ、かつ保存安定性にも優れるので、印刷配線板等の製造の歩留りも向上できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例で用いた感光性エレメントの製造装置の略図

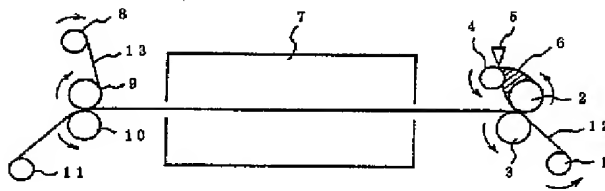
【図2】実施例および比較例で用いた試験用ネガマスクを示す図

## 【符号の説明】

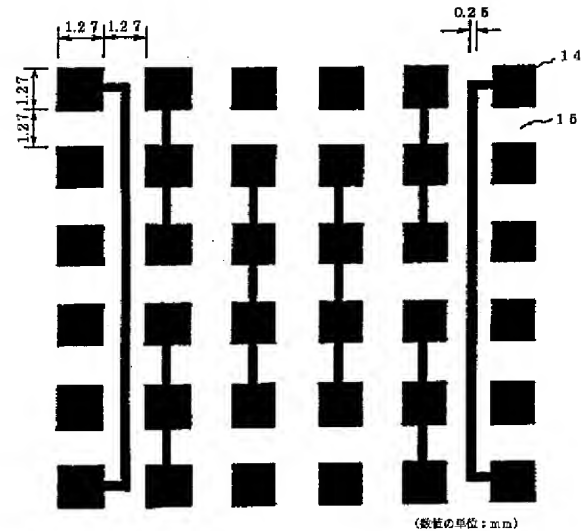
1…ポリエチレンテレフタレートフィルムくり出しロール  
2、3、4…ロール  
5…ナイフ  
6…感光性樹脂組成物の溶液  
7…乾燥機

8…ポリエチレンフィルムくり出しロール  
9、10…ロール  
11…感光性エレメント巻き取りロール  
12…ポリエチレンテレフタレートフィルム  
13…ポリエチレンフィルム  
14…ネガマスクの不透明部分  
15…ネガマスクの透明部分

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 1 2		
	7/031			
	7/033			
H 0 5 K	3/18	D 7511-4E		
(72)発明者	土川 信次		(72)発明者	川本 峰雄
	茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内			茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者	石丸 敏明		(72)発明者	高橋 昭雄
	茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内			茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者	野尻 剛		(72)発明者	赤星 晴夫
	茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内			神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日立製作所神奈川工場内